

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 537 982**

(21) N° d'enregistrement national :

**83 20443**

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 08 L 95/00.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21 décembre 1983.

(30) Priorité JP, 21 décembre 1982, n° 222919/1982.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 22 juin 1984.

(50) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : *TOYO SODA MANUFACTURING CO.,  
LTD. société de droit japonais. — JP.*

(72) Inventeur(s) : *Takeshi Ariyoshi, Noriaki Enura et Yasu-  
hiro Sakanaka.*

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : *Malémont.*

(54) Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc et d'asphalte.

(57) L'invention a pour objet un procédé de préparation d'une  
composition de caoutchouc et d'asphalte.

Il consiste à mélanger une composition de caoutchouc parti-  
culaire ou pulvérulent comprenant 100 parties en poids d'un  
caoutchouc particulaire ou pulvérulent ayant une grosseur de  
particules ne dépassant pas 2 mm et de 0,1 à 50 parties en  
poids d'un agent gonflant particulaire ou pulvérulent ayant une  
grosseur de particules ne dépassant pas 1 mm, avec un es-  
phalte contenant de 0,1 à 30 parties en poids d'une base  
organique pour 100 parties en poids de l'asphalte.

Pavage de routes, revêtement de diverses structures méca-  
niques et recouvrement de toitures.

FR 2 537 982 - A1

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc et d'asphalte, selon lequel on mélange un caoutchouc particulaire ou pulvérulent directement avec l'asphalte.

5 Quand l'asphalte doit être utilisé pour paver une route ou recouvrir un toit, il est de pratique courante de modifier l'asphalte en mélangeant et en dissolvant dans celui-ci environ 5 parties en poids de caoutchouc pour 100 parties en poids de l'asphalte. Pour une telle technique, il est courant d'utiliser un procédé qui consiste à ajouter un latex de caoutchouc contenant environ 50 % d'eau à l'asphalte à une température de 100  
10 à 200°C et ensuite à évaporer l'eau pour dissoudre le caoutchouc.

Quand on ajoute à l'asphalte un tel latex de caoutchouc, une opération d'évaporation d'eau est indispensable. Un tel procédé n'est pas économique car il implique une certaine consommation d'énergie nécessaire pour évaporer l'eau. En outre, ce procédé n'est pas économique du point de vue  
15 du transport car on est obligé de transporter l'excès d'eau contenu dans le latex de caoutchouc. Dans ces circonstances, on a proposé divers procédés pour mélanger directement le caoutchouc avec l'asphalte.

Par exemple, on a proposé un procédé selon lequel on granule une charge de réserve de caoutchouc et d'asphalte avant de l'ajouter à  
20 l'asphalte, ou bien un procédé dans lequel on utilise une composition de caoutchouc particulaire ou pulvérulent obtenue en mélangeant une matière minérale, telle que le talc, le carbonate de calcium ou une argile, avec le caoutchouc particulaire ou pulvérulent à raison d'environ 20 parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc. Le premier procédé nécessite deux stades, c'est-à-dire un stade pour préparer la charge de réserve de caoutchouc et d'asphalte et un stade de granulation. Quand au second  
25 procédé, il présente des inconvénients en ce sens que l'asphalte contient une matière minérale et qu'une longue durée est exigée pour dissoudre le caoutchouc. Pour ces raisons, il reste courant d'utiliser le procédé mettant en oeuvre un latex de caoutchouc.  
30

A la suite des recherches poussées pour surmonter les inconvénients précités, la Demanderesse a trouvé que lorsqu'on ajoute à de l'asphalte contenant une base organique, une composition de caoutchouc particulaire ou pulvérulent obtenue en mélangeant un agent gonflant avec un caoutchouc  
35 particulaire ou pulvérulent, on peut aisément dissoudre le caoutchouc sans

former d'agglomérats. La présente invention a été élaborée sur la base de cette découverte.

Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc et d'asphalte, qui consiste à mélanger une composition de caoutchouc particulaire ou pulvérulent comprenant 100 parties en poids d'un caoutchouc particulaire ou pulvérulent ayant une grosseur de particules ne dépassant pas 2 mm et de 0,1 à 50 parties en poids d'un agent gonflant particulaire ou pulvérulent ayant une grosseur de particules ne dépassant pas 1 mm, avec un asphalte contenant de 0,1 à 30 parties en poids d'une base organique pour 100 parties en poids de l'asphalte.

La présente invention va maintenant être décrite en détail en se référant aux modes préférés de mise en oeuvre.

Sur les dessins annexés, les figures 1 (a) à 1 (f) sont des photographies des surfaces vues de dessus des couches formées respectivement avec les compositions de caoutchouc et d'asphalte objet des exemples 1 à 3 et des exemples comparatifs 1 à 3.

Les figures 2 (a) à 2 (c) sont des photographies des surfaces vues de dessus des couches formées respectivement avec les compositions de caoutchouc et d'asphalte objet des exemples 4 à 6.

On ajoute l'agent gonflant au caoutchouc à raison de 0,1 à 50, de préférence, 2 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc, pour obtenir une composition de caoutchouc appropriée pour le mélange avec l'asphalte.

Si la quantité d'agent gonflant est inférieure à 0,1 partie en poids, il est impossible d'obtenir une efficacité adéquate pour le mélange et la dissolution du caoutchouc dans l'asphalte de sorte que le caoutchouc tend à s'agglomérer dans l'asphalte. D'autre part, si cette quantité dépasse 50 parties en poids, la durée de production de mousse par l'agent gonflant dans l'asphalte est prolongée, de sorte que beaucoup de temps est nécessaire pour l'opération de mélange et de dissolution.

La quantité de base organique à ajouter à l'asphalte est de 0,1 à 30, de préférence, 2 à 7 parties en poids pour 100 parties en poids d'asphalte. Si cette quantité de base organique est inférieure à 0,1 partie en poids, une longue durée est nécessaire pour dissoudre le caoutchouc. D'autre part, si cette quantité dépasse 30 parties en poids, les propriétés physiques de

la composition de caoutchouc et d'asphalte sont susceptibles d'être détériorées.

La température de l'asphalte au moment du mélange de la composition de caoutchouc avec l'asphalte est, de préférence, de 60 à 200°C, si bien qu'on peut aisément effectuer l'opération de mélange et de dissolution du caoutchouc et abréger le temps nécessaire pour cette opération.

L'asphalte utilisé dans le cadre de la présente invention est un asphalte de pétrole utilisé couramment pour paver les routes, pour les structures de canalisations d'eau, les dispositifs étanches à l'eau, les isolants électriques et pour diverses autres applications industrielles. Dans le cas d'un asphalte ordinaire, il s'agit d'un asphalte ayant un taux de pénétration d'aiguille de 0 à 300 mesuré selon JIS K 2207 "Petroleum Asphalt", alors que dans le cas d'un asphalte soufflé, il s'agit d'un asphalte ayant un taux de pénétration d'aiguille de 0 à 40 mesuré de la même façon.

Si la température de l'asphalte est inférieure à 60°C, sa viscosité est élevée et l'opération de mélange et de dissolution du caoutchouc est difficile. D'autre part, si la température dépasse 200°C, le caoutchouc est susceptible de subir une décomposition dans l'asphalte, d'où détérioration des propriétés physiques de la composition de caoutchouc et d'asphalte.

L'agent gonflant à utiliser dans la présente invention peut être un agent gonflant employé couramment dans divers domaines industriels tels que l'industrie du caoutchouc, l'industrie des résines et l'industrie alimentaires. De préférence, on utilise un agent gonflant minéral ou organique ayant une température de décomposition ne dépassant pas 200°C et une grosseur de particules ne dépassant pas 1 mm. Par exemple, on peut mentionner le bicarbonate d'ammonium, la N,N'-dinitrosopentaméthylènetétramine, l'azodicarbonamide, l'azo-bis-isobutyronitrile, le benzène sulfonyl hydrazide et le toluène sulfonyl hydrazide.

En général on met en oeuvre le procédé selon l'invention à une température de l'asphalte de 60 à 200°C et, en conséquence, on peut utiliser un agent gonflant dont la température de décomposition n'est pas supérieure à 200°C. Cependant, on préfère utiliser un agent gonflant dont la température de décomposition est inférieure à la température de l'asphalte, ce qui peut faciliter le mélange et la dissolution du caoutchouc dans l'asphalte.

Avec un agent gonflant dont la température de décomposition est supérieure à 200°C, il est à prévoir que le caoutchouc est difficilement mélangé ou dissous dans l'asphalte et on observe une tendance à l'agglomération du caoutchouc dans l'asphalte.

- 5        En outre, si la grosseur des particules de l'agent gonflant dépasse 1 mm, il est difficile d'obtenir une composition uniforme par l'opération de mélange du caoutchouc avec l'agent gonflant et le caoutchouc est susceptible de former des agglomérats dans l'asphalte.

- 10        En tant que caoutchouc particulaire ou pulvérulent ayant une grosseur de particules ne dépassant pas 2 mm, on peut mentionner un caoutchouc obtenu par un procédé consistant à mélanger un polymère anionique hydrosoluble avec un latex de caoutchouc anionique ou non ionique, à incorporer dans le mélange résultant un polymère cationique ou un surfactif cationique capable de produire un effet de coacervation avec le polymère anionique hydrosoluble, pour ainsi séparer des particules de caoutchouc du latex
- 15        de caoutchouc, puis à ajouter et à mélanger avec le produit ainsi obtenu une émulsion de résine synthétique, opérations suivies d'une déshydratation et d'un séchage. Un tel procédé est décrit, par exemple, dans la demande non examinée de brevet japonais n° 73 244/1978.

- 20        A titre de caoutchouc particulaire ou pulvérulent à utiliser dans l'invention, on peut mentionner le caoutchouc naturel ou des caoutchoucs pouvant être obtenus à partir de latex anioniques ou non ioniques, par exemple un homopolymère d'un composé diénique conjugué tel que l'isoprène, le butadiène ou le chloroprène, que l'on peut préparer par une polymérisation classique en émulsion, par exemple le caoutchouc polyisoprène, polybutadiène ou polychloroprène ; un copolymère du composé diénique conjugué ci-dessus avec un composé vinylique tel que le styrène, l'acrylonitrile, la vinylpyridine, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un acrylate ou méthacrylate d'alkyle, par exemple le caoutchouc copolymère styrène/butadiène
- 25        le caoutchouc copolymère acrylonitrile/butadiène, le caoutchouc copolymère vinyl pyridine/butadiène/styrène, le caoutchouc copolymère acide acrylique/butadiène, le caoutchouc polymère acrylate de méthyle/butadiène ou le caoutchouc copolymère méthacrylate de méthyle/butadiène ; ou bien un copolymère d'un composé diénique avec une oléfine telle que l'éthylène, le propylène
- 30        ou l'isobutylène, par exemple un caoutchouc copolymère isobutylène/isoprène.
- 35        Si la grosseur des particules du caoutchouc dépasse 2 mm, une longue

durée sera nécessaire pour mélanger ce caoutchouc et il est susceptible d'en résulter une décomposition du caoutchouc, avec une tendance à la détérioration des propriétés physiques de la composition de caoutchouc et d'asphalte.

5        Parmi les bases organiques, on peut citer les amines supérieures dans les catégories des amines primaires, des amines tertiaires et des polyamines et leurs dérivés et sels d'ammonium quaternaire. Par exemple, les amines supérieures de la catégorie des amines primaires sont notamment la dodécylamine, une alkylamine d'huile de coprah, la tétradécylamine, l'hexadécylamine et une alkylamine de suif de boeuf. Parmi les amines supérieures de la catégorie des amines tertiaires, on peut mentionner la dodécyldiméthylamine, une alkylidiméthylamine d'huile de coprah, la tétradécyldiméthylamine et l'octadécyldiméthylamine. Parmi les amines supérieures de la catégorie des polyamines, on peut mentionner une alkylpropylènediamine de suif de boeuf, la polyvinylpyridine, la polybenzylaminocellulose et le polydiéthylaminoéthylstyrène. Parmi les dérivés des amines supérieures, on peut mentionner l'oxyéthylènedodécylamine, le polyoxyéthylèneoctadécylamine et l'alkylamine de suif de boeuf polyoxyéthylénique. En ce qui concerne les sels d'ammonium quaternaire, on peut citer le chlorure de dodécyltriméthylammonium et le chlorure d'alkyltriméthylammonium de suif de boeuf durci.

10

15

20

Les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions sont en poids sauf stipulation contraire, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée. Les caoutchoucs particuliers ou pulvérisés utilisés dans les exemples ont été préparés selon le procédé de production de caoutchouc pulvérisé décrit dans la demande non examinée de brevet japonais n° 73 244/1978.

25

#### Exemples 1 à 3 :

##### 1. Caoutchouc polychloroprène

30        On règle un latex de caoutchouc polychloroprène (latex "Skyprène D30" marque déposée de Toyo Soda Manufacturing Co. Ltd) pour amener sa teneur en matière sèche à 35 %. A 20 parties de ce latex de caoutchouc, on ajoute 20 parties d'une solution aqueuse contenant 1 % d'alginate de sodium, puis on ajoute une solution aqueuse contenant 10 % d'acide acétique pour porter

le pH à 4,5. On ajoute goutte-à-goutte cette solution mélangée à 200 parties d'une solution aqueuse contenant 0,1 % d'alkylpropylènediamine de suif de boeuf polyoxyéthylénique. Ensuite on lave par décantation le caoutchouc séparé sous forme de poudre fine. A la solution aqueuse dans laquelle le caoutchouc est dispersé à l'état d'une poudre fine, on ajoute une émulsion de polystyrène en une proportion de 6 % par rapport au poids de la matière sèche du latex de caoutchouc et on mélange. On soumet le mélange à une déshydratation et à un séchage et on obtient un caoutchouc polychloroprène pulvérulent.

10 2. Caoutchouc de copolymère styrène/butadiène

On règle un latex de caoutchouc de copolymère styrène/butadiène ("JSR 0561" marque déposée de Japan Synthetic Rubber Co. Ltd) pour amener sa teneur en matière sèche à 35 %. Puis de la même façon que dans la méthode 1. ci-dessus, on prépare un caoutchouc copolymère styrène/butadiène pulvérulent.

3. Caoutchouc de copolymère acrylonitrile/butadiène

On règle un latex de caoutchouc de copolymère acrylonitrile/butadiène ("Nipol 5157", marque déposée, de Nippon Zéon Co, Ltd) pour amener sa teneur en matière sèche à 35 % ; ensuite, de la même façon que dans le procédé 1. ci-dessus, on prépare un caoutchouc copolymère acrylonitrile/butadiène pulvérulent.

Dans un récipient en acier inoxydable muni d'un agitateur, on chauffe de l'asphalte à 160°C, on agite et on ajoute à l'asphalte une base organique en une proportion de 3 parties pour 100 parties d'asphalte. On introduit ensuite 5 parties d'un agent gonflant pour 100 parties de chacun des caoutchoucs pulvérulents préparés par les procédés 1 à 3 ci-dessus. On ajoute 5 parties de la composition de caoutchouc pulvérulent ainsi obtenue à 100 parties de l'asphalte, puis on agite le mélange pendant 10 minutes. L'agent gonflant utilisé est l'azo-bis-isobutyronitrile. La base organique est l'alkylpropylènediamine de suif de boeuf polyoxyéthylénique. L'asphalte est un asphalte ordinaire "60-80".

Pour déterminer s'il existe ou non une agglomération de caoutchouc dans la composition de caoutchouc et d'asphalte, on étale la composition de caoutchouc et d'asphalte à 160°C sur une épaisseur de 2 à 3 mm sur une

plaque plate et on effectue la détermination par une observation à l'œil nu. Les compositions de caoutchouc et d'asphalte des exemples 1 à 3 présentent une surface lisse sans aucune agglomération de caoutchouc comme on peut le voir sur les figures 1(a) à 1(c).

5 D'autre part, les propriétés physiques des compositions de caoutchouc et d'asphalte obtenues par les exemples 1 à 3 sont mesurées selon JIS K-2207. Les résultats obtenus apparaissent dans le Tableau I.

#### Exemples comparatifs 1 à 3

10 On opère de la même façon que dans les exemples 1 à 3 sauf qu'on chauffe l'asphalte à 160°C et ajoute 4,8 parties de caoutchouc pulvérulent à 100 parties de l'asphalte. On voit clairement, même à l'œil nu que des agglomérats de caoutchouc pulvérulent sont éparpillés à la surface de chaque composition de caoutchouc et d'asphalte. Les figures 1 (d) à 1 (g) montrent  
15 des photographies des surfaces des couches des compositions respectives selon les exemples comparatifs 1 à 3.

Tableau I

		Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
20		Caoutchouc de polychloroprène pulvérulent	Caoutchouc de copolymère styrène/butadiène pulvérulent	Caoutchouc de copolymère acrylonitrile/butadiène pulvérulent
25	Pénétration d'aiguille (250C, 100g, 5 secondes	82	59	80
	Point de ramollissement °C	58	55	64
	Allongement (5°C) cm	45	20	40
30	Allongement (10°C) cm	89	55	76

#### Exemples 4 à 6

35 En utilisant l'agent gonflant et les bases organiques indiqués dans le tableau II, on dissout dans l'asphalte le caoutchouc polychloroprène pulvérulent qui a été utilisé dans l'exemple 1. On détermine la présence



ou l'absence d'agglomérats de caoutchouc par une observation à l'oeil nu. On constate que chaque composition de caoutchouc et d'asphalte présente une surface lisse sans aucun agglomérat de caoutchouc, comme on peut le voir sur les figures 2 (a) à 2 (c).

5

Tableau II

	Agent porogène	Base organique
Exemple 4	Toluène sulfonyl-hydrazide	Héxadécyldiméthylamine
Exemple 5	Azodicarbonamide	Polyoxyéthylène-dodécylamine
Exemple 6	N,N'-dinitrosopentaméthylènetétramine	Quinoléine

10

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc et d'asphalte, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger une composition de caoutchouc particulaire ou pulvérulent comprenant 100 parties en poids d'un caoutchouc particulaire ou pulvérulent ayant une grosseur de particules ne dépassant pas 2 mm et de 0,1 à 50 parties en poids d'un agent gonflant particulaire ou pulvérulent ayant une grosseur de particules ne dépassant pas 1 mm, avec un asphalte contenant de 0,1 à 30 parties en poids d'une base organique pour 100 parties en poids de l'asphalte.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on mélange la composition de caoutchouc avec l'asphalte à une température de 60 à 200°C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent gonflant est un agent porogène minéral ou organique ayant une température de décomposition qui n'est pas supérieure à 200°C.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent gonflant est le bicarbonate d'ammonium, le N,N'-dinitrosopentaméthylènetétramine, l'azodicarbonamide, l'azo-bis-isobutyronitrile, le benzène sulfonyl hydrazide ou le toluène sulfonyl hydrazide.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le caoutchouc particulaire ou pulvérulent est le caoutchouc naturel ou le caoutchouc polyisoprène, polybutadiène ou polychloroprène, le caoutchouc copolymère styrène/butadiène, le caoutchouc copolymère acrylonitrile/butadiène, le caoutchouc copolymère vinylpyridine/butadiène/styrène, le caoutchouc copolymère acide acrylique/butadiène, le caoutchouc copolymère acrylate de méthyle/butadiène, le caoutchouc copolymère méthacrylate de méthyle/butadiène ou le caoutchouc copolymère isobutylène/isoprène.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base organique est une amine supérieure ou un sel d'ammonium quaternaire.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la base organique est la polyvinylpyridine, la polybenzylaminocellulose, le polydiéthylaminoéthylstyrène, la polyvinylbenzylamine, la dodécyltriméthylamine, l'alkyldiméthylamine d'huile de coprah, l'alkylpropylènediamine

de suif de boeuf durci, la dodécylamine, la cétylamine, la stéarylamine ou une alkylamine de suif de boeuf durci.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition de caoutchouc contient de 2 à 10  
5 parties en poids de l'agent gonflant pour 100 parties en poids de caoutchouc.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'asphalte contient de 2 à 7 parties en poids de base organique pour 100 parties en poids de l'asphalte.

FIGURE I(c)

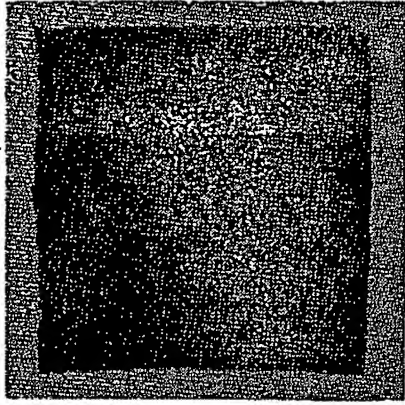


FIGURE I(f)

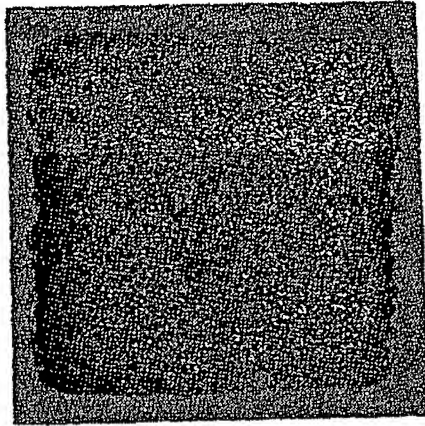


FIGURE I(b)

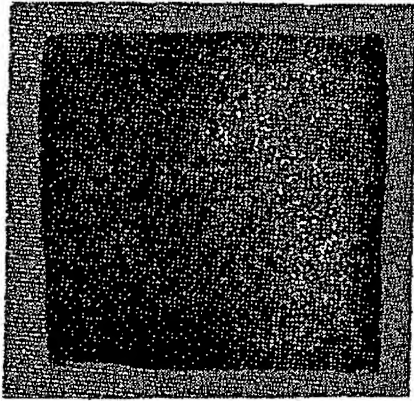


FIGURE I(e)

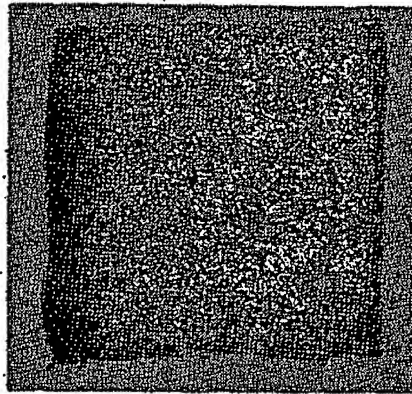


FIGURE I(a)

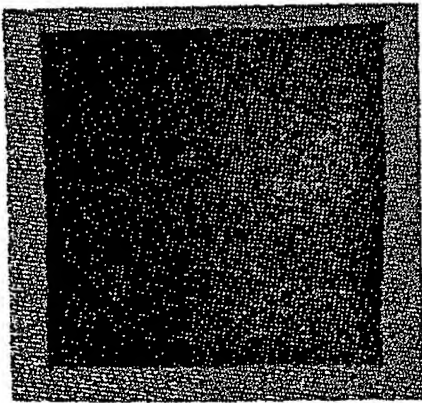


FIGURE I(d)

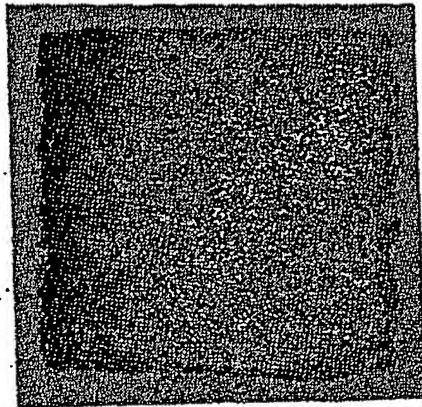


FIGURE 2(c)

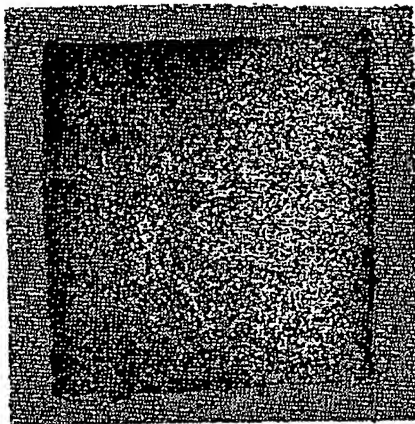


FIGURE 2(b)

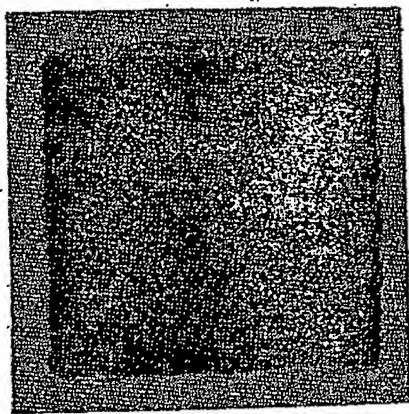
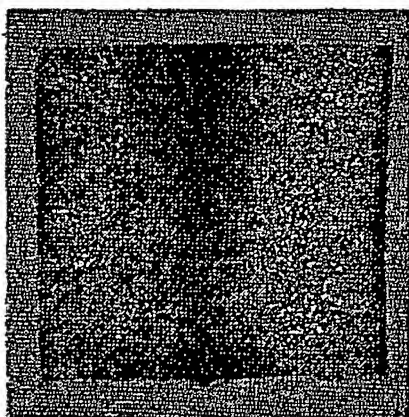


FIGURE 2(a)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**